

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM, OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

com. US 4,496,770

3


Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 092 097
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 83103308.9

⑤① Int. Cl.²: **C 07 C 47/22, C 07 C 45/75**

⑱ Anmeldetag: 05.04.83

③① Priorität: 14.04.82 DE 3213681

⑦① Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 26.10.83
Patentblatt 83/43

⑦② Erfinder: Duembgen, Gerd, Dr., Sudetenstrasse 4,
D-6701 Dannstadt-Schauernheim (DE)
Erfinder: Fouquet, Gerd, Dr., Maxburgstrasse 2,
D-6730 Neustadt (DE)
Erfinder: Krabetz, Richard, Dr., Unterer Waldweg 8,
D-6719 Kirchheim (DE)
Erfinder: Lucas, Ekhart, Dr., Burgunderweg 7,
D-6706 Wachenheim (DE)
Erfinder: Merger, Franz, Dr., Max-Slevogt-Strasse 25,
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: Nees, Friedbert, Dr., Fichtestrasse 4,
D-7513 Stutensee (DE)

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB IT NL

⑤④ Verfahren zur Herstellung von α -Alkylacroleinen.

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von α -Alkylacroleinen durch Umsetzung von Alkanalen mit Formaldehyd in Gegenwart von sekundären Aminen und gewünschtenfalls von Säuren in flüssiger Phase unter Überdruck bei einer Temperatur von mehr als 150°C und einer Reaktionszeit von höchstens 25 Minuten.

Die nach dem Verfahren herstellbaren α -Alkylacroleine sind wertvolle Ausgangsstoffe für Farbstoffe, Pharmazeutika und Schädlingsbekämpfungsmittel.

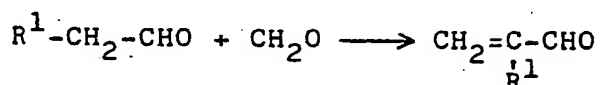
EP 0 092 097 A1

Verfahren zur Herstellung von α -Alkylacroleinen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von α -Alkylacroleinen durch Umsetzung von Alkanalen mit Form-

5 aldehyd in Gegenwart von sekundären Aminen und gewünschtenfalls von Säuren in flüssiger Phase unter Überdruck bei einer Temperatur von mehr als 150°C und einer Reaktionszeit von höchstens 25 Minuten.

10 Es ist bekannt, α -Alkylacroleine durch Mannich-Kondensation von n-Alkanalen mit Formaldehyd mit Hilfe von sekundären Aminen herzustellen:



15

Im allgemeinen werden Temperaturen von über 40°C , Drücke von 1 - 10 bar und pH-Werte >3 verwendet. Hierbei kondensieren die Alkanale mit Formaldehyd in Gegenwart von sekun-

20 dären Aminen.

So können Methacrolein bzw. 2-Ethylacrolein aus Propionaldehyd bzw. n-Butyraldehyd und Formaldehyd nach dem in DE-PS 875 194 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. In den

25 Beispielen werden Monocarbonsäuren wie Buttersäure und Stearinsäure gezeigt. Molverhältnisse von Propionaldehyd/Formaldehyd = 1/1,02 (mol), Propionaldehyd/sek. Amin = 1/0,038, Propionaldehyd/Säure = 1/0,013, sek. Amin/Säure = 3/1, Verweilzeiten von 4 bis 6 Stunden und Siedetemperaturen bis

30 100°C werden gezeigt. Man arbeitet im allgemeinen bei einem pH-Wert >7 .

Bei einem ähnlichen Verfahren (DE-OS 28 55 504) zur Herstellung von Methacrolein werden Carbonsäuren, nämlich Ameisensäure, Essigsäure und insbesondere Propionsäure, und als sekundäre Amine Dipropylamin, Methylbutylamin, Ethylbutylamin und insbesondere Di-n-butylamin hervorgehoben. Im Beispiel wird eine Ausbeute von 81,7 % bei einer Umsetzung bei 30 - 100°C und 2,5 bar während 120 Minuten erzielt. Temperaturen zwischen 70 und 120°C und Drücke von 2 bis 10 bar, bevorzugt 95°C bis 110°C und Drücke zwischen 2 und 4 bar werden angegeben. Als Verweilzeiten werden 30 bis 120 (Beispiel 120) Minuten angegeben. Molverhältnisse Propionaldehyd/Formaldehyd = 1/1-1,5, Propionaldehyd/sek. Amin = 1/0,02-0,05 (1/0,025) und Propionaldehyd/Säure = 1/0,01-0,02 (1/0,015) werden genannt. Eine entsprechende Umsetzung zeigt auch DE-OS 30 25 350 mit ähnlichen Verweilzeiten, Temperaturen und Drücken.

Alle 3 Veröffentlichungen zeigen katalytische Mengen Amine in Verbindung mit Carbonsäuren. Offenbar sind pH-Werte über 7 wesentlich, um bei den geringen Katalysatorkonzentrationen noch ausreichende Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhalten bzw. noch höhere Verweilzeiten, die zu verstärkter Dimerisierung des α -Alkylacroleins führen, zu vermeiden. Nachteilig ist, daß unter den genannten Bedingungen erfahrungsgemäß auch beträchtliche Mengen anderer Aldolkondensationsprodukte entstehen, wie auch aus dem Beispiel der DE-OS 28 55 504 hervorgeht.

US-PS 2 518 416 beschreibt die Kondensation von Alkanalen und Formaldehyd in geschmolzenem Salz $RRNH \cdot HX$ (HX = eine Säure mit der Mindestacidität von Trichloressigsäure), bevorzugt in $(CH_3)_2NH \cdot HCl$, bei 120 bis 300°C, vorzugsweise 140 bis 220°C, drucklos bzw. mit verringertem Druck. Beispiel 1 zeigt eine Ausbeute von 51 % α -Ethylacrolein

aus n-Butyraldehyd und Formaldehyd bei 200 bis 220°C und ein Molverhältnis von Salz zu Aldehyd wie 7 : 1. Die großen Mengen an Aminsatz bedingen ohne Recycling erhebliche Stoffkosten und Entsorgungsprobleme oder bei Recycling einen hohen Aufbereitungsaufwand.

US-PS 2 639 295 beschreibt die Kondensation von Propionaldehyd und Formaldehyd, im Überschuß-Verhältnis 2 - 6/1, in Gegenwart von bis zu 0,25 Äquivalenten $RRNH \cdot HX$ (10 $RRNH$ = sek.-Amin; HX = insbesondere HCl , HBr , H_2SO_4 und H_3PO_4) bei im allgemeinen 80 bis 130°C und pH 4 - 6, wobei der überschüssige Propionaldehyd abdestilliert wird. Die höchste in den Beispielen angegebene Reaktionstemperatur beträgt 115°C. Das Ausbeute-Optimum (Beispiel 8) von 92,5 %, (15 bezogen auf Formaldehyd, erzielt man mit einem Verhältnis von Propionaldehyd/Formaldehyd = 5/1 Mol und einer 10-prozentigen essigsäuren Piperidin $\cdot HCl$ -Lösung. Die Umsetzung wird im allgemeinen in Kolonnen durchgeführt (Beispiele). Wie die Beispiele zeigen, erfolgt die Reaktion im Gegenstrom von Ausgangsstoffen und siedender Katalysatorlösung. (20 Die Raum-Zeit-Ausbeute (Beispiel 8) ist unbefriedigend. Der Überschuß an Propionaldehyd ist wegen des hohen Stoffkreislaufes unökonomisch und die höhere Selektivität bezüglich Formaldehyd wird mit unvermeidlichen Verlusten an (25 Propionaldehyd, u. a. durch Kondensation zu Methylpentenal, erkaufte. Die vorgeschlagene Regenerierung des Katalysators durch Erhitzen auf 150 - 300°C ist bezüglich der gebildeten inaktiven tert. Amine $RRNCH_3$ unwirksam.

Ein ähnliches, aber 2stufiges Verfahren beschreibt US-PS 2 848 499 in der kontinuierlichen Kondensation von Propionaldehyd/Formaldehyd/ $RRNH \cdot HX$ im Verhältnis 1/1/2-5 bei 105 - 120°C unter Druck. Als Säuren werden genannt HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 und Essigsäure. Das einzige Beispiel ist

mit HCl beschrieben und zeigt, daß mit einem Verhältnis von Propionaldehyd/Formaldehyd/ $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl} = 1/1,036/2,5$ bei 111°C ein Umsatz von 98,1 % Propionaldehyd und eine Selektivität von 99,6 %, bezogen auf Propionaldehyd, bzw.
5 99 %, bezogen auf Formaldehyd, erzielt wird. Das Beispiel zeigt eine Gesamtverweilzeit in den beiden Stufen von mindestens 45 Minuten. Das Verfahren arbeitet mit einem hohen Überschuß an Aminsatz, der die bei US-PS 2 518 416 bereits genannten Nachteile mit sich bringt.

10

Russ. Chem. Rev. 33 (1964), 314 beschreibt die Umsetzung von Propionaldehyd/Formaldehyd/ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl} = 1/1/1$ bei pH 6 - 7 während 20 Minuten bei 45°C und die anschließende Freisetzung des Methacroleins.

15

Diese zweistufige Verfahrensweise soll hohe Selektivitäten ergeben. Eine starke Abhängigkeit vom pH wurde festgestellt, beim Optimum pH 6 - 7 können man im Gegensatz zu pH 3 - 4, wo man bei $100 - 120^\circ\text{C}$ umsetzen müsse, bei so
20 tiefer Temperatur arbeiten, daß ohne Polymerisationsverluste hohe Selektivitäten erreicht werden. Es wird ausdrücklich festgestellt, daß vorgängige Verfahren dagegen weit vom Optimum entfernt sind. Streuende, schwierig reproduzierbare bzw. unbefriedigende Ausbeuten ergeben sich
25 auf jene Weise. Die Autoren unterstreichen daher die Bedeutung der Bedingungen.

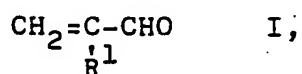
Alle genannten Verfahren sind bezüglich gleichzeitig optimaler Werte in den Ausbeuten, dem Katalysatoraufwand, den
30 Raum-Zeit-Ausbeuten, dem technisch einfachen Betrieb unbefriedigend; DE-PS 875 194 und DE-OS 28 55 504 verlaufen nicht ausreichend selektiv und rasch; US-PS 2 518 416, 2 639 295, 2 848 499 sind verfahrenstechnisch sehr kompliziert (Einsatz hoher Überschüsse einzelner Komponenten,

35

erschwerte Bedingungen) bzw. liefern ebenfalls schlechte Ergebnisse; das in Russ. Chem. Rev. (loc. cit.) beschriebene Verfahren ergibt zwar befriedigende Ausbeuten, ist aber wegen des hohen Katalysatoreinsatzes nachteilig.

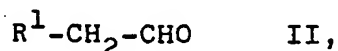
5

Es wurde nun gefunden, daß α -Alkylacroleine der Formel



10

worin R^1 einen aliphatischen Rest bedeutet, durch Umsetzung von Alkanalen der Formel



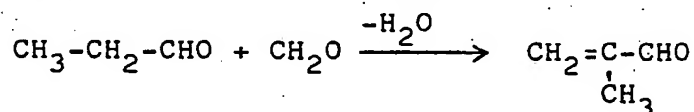
15

worin R^1 die vorgenannte Bedeutung besitzt, mit Formaldehyd in Gegenwart von sekundären Aminen und gewünschtenfalls von Säure bei Temperaturen zwischen 150°C und 300°C vorteilhaft hergestellt werden, wenn die Umsetzung in flüssiger Phase unter Überdruck bei einer Temperatur von mehr als 150°C und einer Reaktionszeit von höchstens 25 Minuten durchgeführt wird.

20

Die Umsetzung kann für den Fall der Verwendung von Propanal durch die folgende Formel wiedergegeben werden:

25



30

Die Erfindung berücksichtigt, daß nicht nur die Ausbeute, sondern darüber hinaus noch weitere zum Teil sogar wichtigere Ergebnisse der Umsetzung für ein wertvolles Verfahren in Betracht gezogen werden müssen. Im Hinblick auf den Stand der Technik liefert das Verfahren nach der Erfindung

35

5 eine Kombination vergleichsweise optimaler Ergebnisse, z.B. hohe Selektivität bezüglich beider Komponenten (Alkanal, Formaldehyd) bei fast quantitativem Umsatz, hohe Raum-Zeit-Ausbeute, hohe Katalysatorleistung $Q = \text{Mole } \alpha\text{-Alkylacrolein/sek. Amin-Äquivalent}$, gute Produktqualität (direkte Weiterverarbeitbarkeit), geringer technischer Aufwand, Ausschluß gravierender Toxizitätsprobleme. Alle diese Ergebnisse sind im Hinblick auf die bekannten Verfahren überraschend.

10 Das Verfahren hebt sich von den bekannten Methoden besonders überraschend durch eine extreme Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeuten bei hervorragender Selektivität ab. Es ermöglicht eine technisch und wirtschaftlich vorteilhafte Produktion
15 von α -Alkylacroleinen hoher Reinheit und ist daher u. a. vorzüglich brauchbar zur Produktion von Methacrolein, das bereits als Rohdestillat (mit einem Gehalt von 2 - 3 % Wasser) zur Herstellung von Methacrylsäure durch Oxidation mit O_2 sehr gut geeignet ist.

20 Es ist überraschend, daß das erfindungsgemäße Verfahren bei Verwendung der niedrigen Mengen an Amin und wesentlich kürzeren Reaktionszeiten hohe Umsätze erlaubt und trotz hoher Temperaturen α -Alkylacroleine in hohen Ausbeuten und nahezu
25 nebenproduktfrei in einfachen Reaktoren, z.B. Reaktionsrohren, liefert, ohne daß ein großer Überschuß an Formaldehyd oder dem entsprechenden Alkanal eingesetzt werden muß.

Auch war es im Hinblick auf Russ. Chem. Rev. (loc. cit.)
30 nicht zu erwarten, daß bei Temperaturen oberhalb 150°C nahezu keine Nebenprodukte entstehen. Nach Kinet. Catal., Band 4 (1963), Seite 464 treten Polymerisation und Nebenproduktbildung selbst unter Stickstoff und unter Verwendung eines Inhibitors ein. Auch sind die Verfahren nach

DE-OS 28 55 504 und DE-OS 30 25 350 auf Temperaturen von 70 bis 120°C beschränkt, wobei aber als obere Grenze des bevorzugten Temperaturintervalls die tiefere Temperatur von 110°C genannt wird. US-PS 2 518 416 zeigt bei den hohen
5 Temperaturen von 200 bis 220°C (Beispiel 1) eine Ausbeute für die Herstellung von α -Ethylacrolein von lediglich 51 %.

Die Alkanale II können mit Formaldehyd in stöchiometrischen Mengen, im Unterschuß oder auch im Überschuß, in der Regel
10 in einer Menge von 0,9 bis 1,5, vorzugsweise 0,95 bis 1,2, vorteilhaft 1 bis 1,1, insbesondere 1 Mol Ausgangsstoff II je Mol Formaldehyd umgesetzt werden. Das Formaldehyd wird zweckmäßig in wäßriger, vorteilhaft in 20- bis 60-gewichtsprozentiger Lösung verwendet.

15 Bevorzugte Ausgangsstoffe II und dementsprechend bevorzugte Endstoffe I sind solche, in deren Formeln R^1 einen n-Alkylrest mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet. Die vorgenannten Reste können noch durch unter
20 den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, z.B. Alkoxygruppen oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert sein.

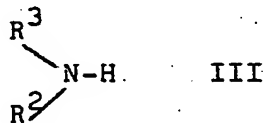
So kommen als Ausgangsstoffe II beispielsweise in Frage:
25 Propanal, n-Butanal, 3-Methylbutanal, n-Pentanal, n-Hexanal, 3-Methylhexanal, 3-Ethylpentanal, 4-Methylhexanal, n-Heptanal, n-Octanal, n-Nonanal.

Die Umsetzung kann in Abwesenheit oder vorteilhaft in Gegenwart von Säure, in der Regel anorganischer Säure, organischer Mono-, Di- bzw. Polycarbonsäure, bevorzugt Monocarbonsäure, insbesondere aliphatischer Monocarbonsäure, durchgeführt werden.
30

Als Carbonsäuren verwendet man zweckmäßig aliphatische Monocarbonsäuren mit 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 4, oder Di- und Polycarbonsäuren mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 und 4 bis 6 Kohlenstoffatomen. Die Dicarbonsäuren und Polycarbonsäuren können aromatische, araliphatische und bevorzugt aliphatische Carbonsäuren sein. Geeignet sind z.B. Essigsäure, Propionsäure, Methoxyessigsäure, n-Buttersäure, iso-Buttersäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure. Andere organische Säuren sind prinzipiell ebenfalls verwendbar, in der Regel aber aus Preisgründen weniger zweckmäßig.

Als anorganische Säuren werden in der Regel Schwefel- und Phosphorsäure eingesetzt. Es können auch Säuregemische verwendet werden. Je Mol Alkanal II verwendet man zwischen 0 und 0,25, vorteilhaft von 0,01 bis 0,1, bevorzugt 0,02 bis 0,05 Äquivalente Säure.

Als Amine kommen zweckmäßig solche der Formel



in Betracht, bei denen R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils einen Alkylrest mit 1 bis 10, vorteilhaft 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die noch durch Ether-, Hydroxy-, sekundäre, tertiäre Aminogruppen, insbesondere durch 1 bis 2 dieser Gruppen, substituiert sein können, einen Aralkylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeuten, R^2 und R^3 auch mit dem benachbarten Stickstoff Glieder eines heterocyclischen, vorteilhaft 5 bis 7-gliedrigen Ringes, der noch ein weiteres Stickstoff-

atom und/oder ein Sauerstoffatom enthalten und durch Hydroxyalkyl- oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, bezeichnen können.

- 5 Als Amine III kommen beispielsweise in Betracht: Dimethylamin, Diethylamin, Methylethylamin, Methylpropylamin, Di-
propylamin, Dibutylamin, Di-iso-propylamin, Di-iso-butylamin, Methyl-iso-propylamin, Methyl-iso-butylamin, Methyl-
10 sek.-butylamin, Methyl-(2-methylpentyl)-amin, Methyl-(2-ethylhexyl)-amin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, N-Methylpiperazin, N-Hydroxyethyl-piperazin, Piperazin, Hexamethylenimin, Diethanolamin, Methylethanolamin, Methylcyclohexylamin, Methylcyclopentylamin, Dicyclohexylamin; entsprechende Gemische.

- 15 Je Mol Alkanal II verwendet man 0,001 bis 0,25 Äquivalente Amin, vorteilhaft 0,01 bis 0,1, bevorzugt 0,02 bis 0,05.

- 20 Das Verhältnis der Äquivalente Amin zu Säure wird vorzugsweise so gewählt, daß ein pH-Wert von 2,5 bis 7 resultiert. Die Umsetzung wird stets bei einer Temperatur von mehr als 150°C, vorteilhaft zwischen 150 und 300°C, bevorzugt von 160 bis 220°C, insbesondere 160 bis 210°C, stets unter Überdruck, diskontinuierlich oder vorteilhaft kontinuierlich
25 durchgeführt. Der Reaktionsdruck beträgt mehr als 1 bar, in der Regel zwischen 1 und 300, zweckmäßig von 5 bis 300, vorteilhaft von 10 bis 150, bevorzugt 20 bis 100, insbesondere 40 bis 80 bar. Druck und Temperatur werden so eingestellt, daß die Umsetzung stets unterhalb des Siedepunktes des Reaktionsgemisches erfolgt.
30

- Die Verweilzeit bzw. Reaktionszeit beträgt höchstens 25, zweckmäßig 0,01 bis 25, vorteilhaft 0,015 bis 10, bevorzugt 0,03 bis 1, insbesondere 0,05 bis 0,5, vorzugsweise
35 0,05 bis 0,3 Minuten. Als Reaktor wird bei Verweilzeiten

unter 10 Minuten vorteilhaft ein Rohrreaktor eingesetzt.

5 In den Reaktionsgemischen können neben Wasser zusätzlich organische Lösungsmittel wie z.B. Propanol, Dioxan, Tetrahydrofuran, Methoxyethanol enthalten sein.

10 Die Reaktion kann wie folgt durchgeführt werden: Ein Gemisch von Ausgangsstoff II, Amin III, Formaldehyd und zweckmäßig Wasser und/oder Säure wird während der Reaktionszeit bei der Reaktionstemperatur und dem Reaktionsdruck gehalten.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Gemisch (zweckmäßig äquimolares Gemisch) aus Formaldehyd und Ausgangsstoff II über einen Wärmetauscher auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt und einem Rohrreaktor zugeleitet. In dieses Gemisch wird eine Katalysatorlösung (Lösung des sekundärenamins und einer Säure, zweckmäßig in H_2O) am Reaktoreingang eingedüst, die gegebenenfalls
20 über einen Wärmetauscher ebenfalls auf die Reaktionstemperatur erwärmt wird. Die stark exotherme Reaktion setzt ein und das Reaktionsgemisch erwärmt sich weiter. Der Druck, unter dem die Reaktion abläuft, wird durch ein Druckhalteventil am Reaktorausgang auf solchen Werten gehalten, daß
25 das Reaktionsgemisch auch bei hohen Temperaturen im Reaktor während der Reaktionszeit noch flüssig bleibt. Nach der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch auf Normaldruck entspannt und aufgearbeitet. Bei der Herstellung von Methacrolein aus Propanal und Formaldehyd wird bevorzugt das
30 Reaktionsgemisch einer Kolonne zugeleitet und dort mit Wasserdampf gestrippt. Das Methacrolein verläßt zusammen mit Wasser die Kolonne am Kopf. Das Gemisch wird kondensiert und über ein Phasentrenngefäß in eine obere und eine untere Phase getrennt. Die obere Phase enthält das Methacrolein und wird in einem Behälter gesammelt. Die untere
35

Phase besteht hauptsächlich aus Wasser. Sie wird zur Entfernung des noch darin gelösten Methacroleins wieder in die Kolonne zurückgeführt. Die wäßrige Katalysatorlösung wird am Sumpf der Kolonne zusammen mit dem bei der Reaktion gebildeten Wasser und dem Wasser der Formaldehydlösung abgezogen. Für die Weiterverarbeitung kann, wenn sehr wenig Amin eingesetzt wird und deshalb die Rückführung des Katalysators nicht mehr lohnt, die Sumpfflüssigkeit verworfen werden. Bei größeren Aminkonzentrationen im Sumpfablauf kann aber auch Wasser teilweise destillativ abgetrennt und die Katalysatorlösung wieder in den Reaktor zurückgeführt werden. Außerdem ist es möglich, den Sumpfablauf so in zwei Teilströme aufzuteilen, daß ein Teilstrom gerade die Menge an Wasser mit sich führt, die bei der Reaktion gebildet und mit den Ausgangsstoffen eingegeben wurde. Dieser Teilstrom wird dann ausgeschleust und der restliche Anteil in den Reaktor zurückgeführt. Wäßriger Formaldehyd und Alkanal II können auch getrennt vorgeheizt und dem Reaktor zugefahren werden. Sofern mit wäßrigem Formaldehyd nicht mischbare Alkanale II umgesetzt werden, ist die getrennte Zufuhr zweckmäßig.

Die Auftrennung des Reaktionsgemisches durch Destillation oder Wasserdampfdestillation in einer Kolonne stellt nur eines der möglichen Aufarbeitungsverfahren dar. Infrage käme z.B. auch eine Extraktion des Endstoffs I aus der Katalysatorlösung mit einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. 2-Ethylhexanol. Bei geringer Löslichkeit des Endstoffs I in der Katalysatorlösung kann auch eine einfache Phasentrennung ausreichend sein.

Die nach dem Verfahren herstellbaren α -Alkylacroleine sind wertvolle Ausgangsstoffe für Farbstoffe, Pharmazeutika und Schädlingsbekämpfungsmittel. Durch Oxidation von

- 5 Methacrolein gelangt man zu den entsprechenden Methacrylsäuren und Methacrylsäureestern, die bei der Herstellung von Kunststoffen, Acrylgläsern, Formmassen, Profilen, Lacken, Schmierölen, Klebern, Textilhilfsmitteln wertvoll sind. Bezüglich der Verwendung wird auf vorgenannte Literatur und Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie (4. Ausgabe), Band 16, Seiten 609 bis 614, verwiesen.

Beispiel 1

10

- Als Reaktor wurde ein Reaktionsrohr (4 ml) mit einem Druckhalteventil am Rohrende verwendet. Der Reaktorausgang war mit einer Kolonne verbunden. Das Druckhalteventil war so eingestellt, daß die Reaktion in flüssiger Phase bei einem
15 Druck von 48 bar stattfand.

- Aus einem Behälter wurden pro Stunde 1 574 ml eines Gemisches aus Propionaldehyd und wäßrigem Formaldehyd (37 Gew.%) mit 661 g Propionaldehyd und 342 g Formaldehyd
20 (Molverhältnis 1 : 1) in einen Wärmetauscher gepumpt, dort auf 161°C erwärmt und dem Rohrreaktor zugeführt. In diese Mischung wurden aus einem zweiten Behälter entnommene 524 ml/h einer mit einem Wärmetauscher ebenfalls auf 161°C erwärmten wäßrigen Katalysatorlösung am Reaktorein-
25 gang eingedüst. Die Katalysatorlösung enthielt 3,66 Gew.% Dimethylamin und 5,27 Gew.% Essigsäure. Diese Mengen entsprachen, bezogen auf 1 Mol eingesetzten Propionaldehyd, Verhältnissen von 0,037 Mol Amin bzw. 0,04 Mol Essigsäure. Durch die stark exotherme Reaktion stieg die Temperatur an.
30 Während der Umsetzung wurden Reaktionstemperaturen von 161 bis 184°C gemessen. Die Verweilzeit betrug 6,9 Sekunden, das pH 5,6. Das Reaktionsgemisch wurde nun entspannt und in der Kolonne mit Wasserdampf gestrippt. Am Kolonnenkopf wurden 809,8 g/h organische Phase mit 96,7 Gew.%
35 Methacrolein erhalten. Dies entsprach einer Ausbeute von

98,1 % der Theorie (bezogen auf den eingesetzten Propionaldehyd) und einer Reaktor-Raum-Zeit-Ausbeute von 195,8 kg/l · h. Die organische Phase enthält neben Wasser und Methacrolein jals organische Verunreinigungen im wesentlichen 0,46 Gew.% unumgesetzten Propionaldehyd und 0,29 Gew.% dimeres Methacrolein. Der Endstoff konnte ohne vorherige Reinigung weiterverarbeitet werden. In einer weiteren Vorlage wurden 1 316 g/h des Sumpfablaufes der Kolonne gesammelt.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurde die Umsetzung mit den folgenden Änderungen durchgeführt:

Druck 50 bar; 600,5 g/h (8,34 Mol/h) n-Butyraldehyd, 699,7 g/h Formaldehydlösung (8,63 Mol Formaldehyd/h); 132 ml/h Katalysatorlösung (26,3 Gew.% Dimethylamin und 38 Gew.% Essigsäure); Molverhältnis Formaldehyd : n-Butyraldehyd; Dimethylamin : Essigsäure von 1,035:1:0,1:0,1; Verweilzeit 10 Sekunden. n-Butyraldehyd und Formaldehyd wurden jeweils über einen Wärmetauscher getrennt auf 170°C erhitzt. Der Katalysatorstrom von 20°C ging als Zulauf zum Reaktoreingang, wo die 3 Ströme zusammentrafen. Während der Umsetzung wurden Temperaturen von 170 bis 193°C gemessen. Man erhielt 703 g/h organische Phase mit 95 Gew.% 2-Ethylacrolein (95,3 % der Theorie, bezogen auf eingesetzten n-Butyraldehyd) und einer Raum-Zeit-Ausbeute von 167 kg/l · h. Die organische Phase enthielt neben Wasser und 2-Ethylacrolein als wesentliche organische Verunreinigung 2,3 Gew.% Butyraldehyd und 0,4 Gew.% 2-Ethylhexenal. Sumpfablauf 733 g/h.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurde die Umsetzung mit den folgenden Änderungen durchgeführt:

5

2 888 g/h äquimolare Mischung (jeweils 20,59 Mole) aus Propionaldehyd und Formaldehydlösung; 333 g/h wäßrige Katalysatorlösung (10 Gew.% Dimethylamin und 15,3 Gew.% Essigsäure); Druck 80 bar; Molverhältnis Formaldehyd : Pro-

10

pionaldehyd : Dimethylamin : Essigsäure von 1 : 1 : 0,036 : 0,041; Vorheiztemperatur (Austauscher) 162°C; während der Umsetzung wurden Reaktionstemperaturen von 189 bis 205°C gemessen; Verweilzeit 6 Sekunden;

15

1 452 g/h organische Phase (96,5 Gew.% Methacrolein); Ausbeute 97,2 % der Theorie. Die organische Phase enthielt als organische Verunreinigung unter 0,6 Gew.% Propionaldehyd und unter 1 Gew.% dimeres Methacrolein und konnte direkt weiterverarbeitet werden. Sumpfablauf 1 769 g/h.

20

Beispiele 4 bis 6

Analog Beispiel 1 wurde die Umsetzung mit den folgenden Änderungen durchgeführt:

25

Verweilzeit 7 Sekunden; 1 585 g/h einer auf 160°C erwärmten, äquimolaren (jeweils 11,3 Mol/h Aldehyd) Mischung Propionaldehyd/Formaldehydlösung, 520 ml/h auf 160°C vorerwärmte wäßrige Katalysatorlösung mit 0,037 Mol (bezogen auf 1 Mol Propionaldehyd) einer der nachfolgend genannten

30

sekundären Amine in Kombination mit Essigsäure; Druck 50 bar; die weiteren Werte wurden in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

35

0092097

Tabelle

Bei- spiel Nr.	Amin	Mol Amin bez. auf 1 Mol Propionaldehyd	Mol Essig- säure	Temperaturen während der Reaktion °C	Ausbeute (% der Theorie)
4	Diethylamin	0,037	0,042	161 - 186	92,3
5	Piperazin	0,037	0,063	161 - 188	95,8
6	Di-n-butyl- amin	0,037	0,052	161 - 186	92,7

Beispiel 7

Analog Beispiel 1 wurde die Umsetzung mit den folgenden Änderungen durchgeführt:

Reaktorvolumen 5,5 ml; pro Stunde 3 480 ml eines Gemisches aus 24,76 Mol Propionaldehyd und 24,76 Mol Formaldehyd (37-prozentig, wäßrige) und 488 ml wäßrige Katalysatorlösung (15 Gew.% Dimethylamin und 16 Gew.% Schwefelsäure); Druck 80 bar; Molverhältnis Formaldehyd : Propionaldehyd : Dimethylamin : Schwefelsäure von 1:1:0,072:0,035. Vorheiztemperatur der Aldehyd-Mischung 163°C, der Katalysatorlösung 185°C; während der Umsetzung wurden Reaktionstemperaturen von 182 bis 194°C gemessen; 1 729 g/h organische Phase (95,2 Gew.% Methacrolein); Ausbeute 95 % der Theorie; Raum-Zeit-Ausbeute 299 kg/l · h; Verweilzeit 5 Sekunden.

Beispiel 8

Analog Beispiel 1 wurde die Umsetzung mit den folgenden Änderungen durchgeführt:

- 5
Reaktorvolumen 5,5 ml; pro Stunde 3 450 ml eines Gemisches aus 24,55 Mol Propionaldehyd und 24,55 Mol Formaldehyd (37-prozentig, wäßrig) sowie 320 ml einer wäßrigen Katalysatorlösung (15 Gew.% Dimethylamin und 15,2 Gew.% Oxalsäure); Druck 80 bar; Molverhältnis Formaldehyd : Propionaldehyd : Dimethylamin : Oxalsäure von 1:1:0,046:0,023. Vorheiztemperatur der Aldehyd-Mischung 159°C, der Katalysatorlösung 174°C; während der Umsetzung wurden Reaktionstemperaturen von 180 bis 191°C gemessen; 1 708 g/h organische Phase (96,4 Gew.% Methacrolein); Ausbeute 95,8 % der Theorie; Raum-Zeit-Ausbeute 294 kg/l · h; Verweilzeit 5,3 Sekunden.

Beispiel 9

- 20
Analog Beispiel 1 wurde die Umsetzung mit den folgenden Änderungen durchgeführt:

- 25
Pro Stunde 1 531 ml eines Gemisches aus 10,97 Mol Propionaldehyd und 10,97 Mol Formaldehyd (37-prozentig, wäßrig) sowie 511 ml einer wäßrigen Katalysatorlösung (3,79 Gew.% Dimethylamin und 6,20 Gew.% Weinsäure); Druck 50 bar; Molverhältnis Formaldehyd : Propionaldehyd : Dimethylamin : Weinsäure von 1 : 1 : 0,039 : 0,019; Vorheiztemperatur der Aldehyd-Mischung und der Katalysatorlösung 168°C; während der Umsetzung wurden Reaktionstemperaturen von 177 bis 197°C gemessen; 763 g/h organische Phase (95 Gew.% Methacrolein); Ausbeute 94,4 % der Theorie; Raum-Zeit-Ausbeute 181 kg/l · h; Verweilzeit 7 Sekunden.

35

0092097

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von α -Alkylacroleinen der Formel



worin R^1 einen aliphatischen Rest bedeutet, durch Umsetzung von Alkanalen der Formel



worin R^1 die vorgenannte Bedeutung besitzt, mit Formaldehyd in Gegenwart von sekundären Aminen und gewünschtenfalls von Säuren bei Temperaturen zwischen 150 und 300°C, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in flüssiger Phase unter Überdruck bei einer Temperatur von mehr als 150°C und einer Reaktionszeit von höchstens 25 Minuten durchgeführt wird.

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0092097
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 3308

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A, P	EP-A-0 058 927 (BASF) * Anspruch *	1	C 07 C 47/22 C 07 C 45/75
A, D	DE-B-2 855 504 (RUHRCHEMIE) * Anspruch * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 07 C 45/75 C 07 C 47/22
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 21-07-1983	
		KNAACK M Prüfer	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			